



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Off nl gungsschrift
10 DE 196 24 032 A 1

51 Int. Cl.⁸:
C 07 F 7/18
B 01 J 2/30

21 Aktenzeichen: 196 24 032.8
22 Anmeldetag: 17. 6. 96
23 Offenlegungstag: 18. 12. 97

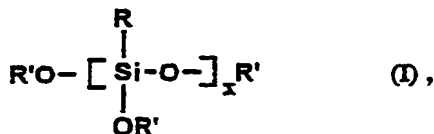
DE 196 24 032 A 1

71 Anmelder:
Hüls AG, 45772 Marl, DE

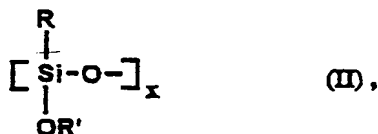
72 Erfinder:
Antrag auf Teilnichtnennung
Standke, Burkhard, Dr., 79540 Lörrach, DE;
Edelmann, Roland, 79644 Wehr, DE; Frings, Albert,
Dr., 79818 Rheinfelden, DE; Horn, Michael, Dr., 79818
Rheinfelden, DE; Jenkner, Peter, Dr., 79818
Rheinfelden, DE; Laven, Ralf, Dr., 79739
Niederdossenbach, DE; Monkiewicz, Jaroslaw, Dr.,
79618 Rheinfelden, DE

54 Oligomerengemisch kondensierter Alkylalkoxysilane

57 Die Erfindung betrifft ein Oligomerengemisch kettenför-
mig und/oder cyclisch kondensierter Alkylalkoxysilane, wo-
bei das Oligomerengemisch weniger als 2 Gew.-% an freien
Alkoholen enthält und die kondensierten Alkoxysilane der
allgemeinen Formel I



worin R eine Alkylgruppe mit 3 bis 18 C-Atomen darstellt,
R' einen Methylrest oder einen Ethylrest oder ein Wasser-
stoffatom sowie einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom
sowie einen Ethylrest darstellt,
der Oligomerisierungsgrad im Bereich von $2 \leq x \leq 20$ liegt
und der Quotient aus dem molaren Verhältnis [Si/Alkoxy-
Gruppierung] ≥ 1 ist,
und/oder der allgemeinen Formel II



worin R eine Alkylgruppe mit 3 bis 18 C-Atomen darstellt,
R' einen Methylrest oder einen Ethylrest oder ein Wasser-
stoffatom sowie einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom

sowie einen Ethylrest darstellt,
der Oligomerisierungsgrad mit $x \geq 3$ ist
und der Quotient aus dem molaren Verhältnis [Si/Alkoxy-
Gruppierung] ≥ 1 ist,
genügen, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie sein
Verwendung für die Hydrophobierung mineralischer Ober-
flächen.

DE 196 24 032 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 97 702 051/344

5/23

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Oligomerengemische kettenförmig und/oder cyclisch kondensierter Alkylalkoxysilane, ein Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung.

Alkyltrialkoxysilane setzen bei der Hydrolyse Alkohol frei. In der Menge beträgt dieser Hydrolysealkohol beispielsweise bei Octyltriethoxysilan rund 50 Gew.-% des eingesetzten Trialkoxysilans. — Viele Anwendungen bleiben für die Alkyltrialkoxysilane daher verschlossen oder werden hierdurch beeinträchtigt, z. B. wegen notwendigem Explosionsschutz oder aus ökologischen Gründen — Stichwort: VOC = volatile organic compounds. Aus anwendungstechnischer Sicht wäre es jedoch oft wünschenswert, Stoffe mit Eigenschaften ähnlich denen der reinen Alkyltrialkoxysilane verfügbar zu haben, ohne obige Nachteile in Kauf nehmen zu müssen. Solche Stoffe könnten insbesondere bei der Hydrophobierung mineralischer Oberflächen eingesetzt werden.

Aus der europäischen Patentanmeldung Nr. 0 518 057 sind Gemische von Siloxan-Oligomeren mit einem Oligomerisierungsgrad von 0 bis 8 bekannt, wobei die Siloxane pro Si-Atom höchstens eine Vinyl-Gruppe sowie Methoxy- bzw. Ethoxy-Gruppen und gegebenenfalls Alkyl-Gruppen mit 1 bis 18 C-Atomen enthalten. Ferner offenbart die EP 0 518 057 A1 ein Verfahren zur Herstellung dieser Siloxan-Gemische. Die Siloxan-Gemische, die sich aufgrund ihrer Funktionalisierung durch Vinyl-Gruppen auszeichnen, sind insbesondere als Vernetzungsmittel bei der Herstellung von Kabelmassen auf der Basis thermoplastischer Polyolefine und ähnlicher Anwendungen im Zusammenspiel mit organischen, vernetzbaren Stoffen geeignet.

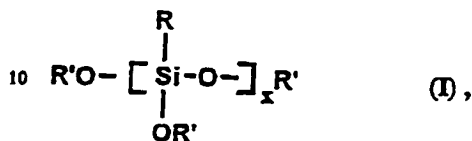
Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Flüssigkeit bereitzustellen, die geeignet ist, insbesondere auf mineralische Oberflächen aufzuziehen und eine Benetzung der mineralischen Oberflächen durch eine hydrophile Flüssigkeit, beispielsweise Wasser, weitgehend zu verhindern, d. h. die mineralischen Oberflächen zu hydrophobieren, und die beim Aufbringen auf mineralische Oberflächen unter Zusatz von Wasser deutlich weniger Alkohole freisetzt, als bei der Anwendung von Alkyltrialkoxysilanen in konzentrierter Form unter entsprechenden Bedingungen.

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

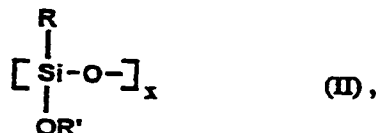
Es wurde nun gefunden, daß beispielsweise aus Octyltriethoxysilan durch kontrollierte Hydrolyse- und Kondensationsreaktion in Gegenwart eines sauren Katalysators und nachfolgender destillativer Entfernung des Hydrolysealkohols unter vermindertem Druck, wobei die destillative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches unter weitgehend schonenden Bedingungen erfolgt ein niedrigviskoses Gemisch an Octylethoxysiloxanen erhalten wird, worin der Gehalt an Ethoxy-Gruppen bei weniger als 20 Gew.-% und der Gehalt an freiem Ethanol bei weniger als 1,5 Gew.-% liegt und einen Flammpunkt von 125°C besitzt — hierzu im Vergleich: reines Octyltriethoxysilan besitzt einen Flammpunkt von 109°C. Darüber hinaus eignen sich die erfindungsgemäßen Oligomerengemische in hervorragender Weise, um mineralische Oberflächen zu hydrophobieren, ohne daß dabei — im Vergleich zur Anwendung von Alkyltrialkoxysilanen in konzentrierter Form — erheblich Mengen an Alkohol durch Hydrolyse frei werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein

Oligomerengemisch kettenförmig und/oder cyclisch kondensierter Alkylalkoxysilane, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Oligomerengemisch weniger als 2 Gew.-% an freien Alkoholen enthält und die kondensierten Alkoxysilane der allgemeinen Formel I



worin R eine Alkylgruppe mit 3 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 16 C-Atomen, ganz besonders vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, darstellt, R' einen Methylrest oder einen Ethylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Ethylrest darstellt, der Oligomerisierungsgrad im Bereich von $2 \leq x \leq 20$ liegt und der Quotient aus dem molaren Verhältnis [Si/Alkoxy-Gruppierung] ≥ 1 ist, und/oder der allgemeinen Formel II



worin R eine Alkylgruppe mit 3 bis 18 C-Atomen, vorzugsweise 4 bis 16 C-Atomen, ganz besonders vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen, darstellt, R' einen Methylrest oder einen Ethylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Ethylrest darstellt, der Oligomerisierungsgrad mit $x \geq 3$ ist und der Quotient aus dem molaren Verhältnis [Si/Alkoxy-Gruppierung] ≥ 1 ist, genügen.

Die erfindungsgemäßen Oligomerengemische weisen vorzugsweise einen Gehalt an Alkoxy-Gruppen von mehr als 0,01 Gew.-% und weniger als 20 Gew.-% auf, die Werte sind jeweils auf das Gewicht des vorliegenden Oligomerengemisches bezogen.

Darüber hinaus enthalten die erfindungsgemäßen Oligomerengemische bevorzugt Alkyl-Gruppen — in den allgemeinen Formeln als R dargestellt — mit jeweils derselben Kettenlänge. — Insbesondere ist R eine Octyl-Gruppe.

Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Oligomerengemische eine Viskosität von weniger als 100 mPa·s auf.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch das Verfahren zur Herstellung eines Oligomerengemisches nach Anspruch 1 durch Hydrolyse und Kondensation von Alkyltrialkoxysilanen, wobei die eingesetzten Silane Alkyl-Gruppen mit 3 bis 18 C-Atomen und Methoxy- und/oder Ethoxy-Gruppen als Alkoxy-Gruppierungen tragen, unter Einsatz von mehr als 1 mol Wasser pro 1 mol Si und unter Einsatz von HCl als Katalysator, und destillativer Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck bei einer Sumpftemperatur von weniger als 95°C.

Geeigneterweise führt man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Hydrolyse und Kondensation der eingesetzten Alkyltrialkoxysilane unter Einsatz von Methanol und/oder Ethanol als Verdünnungs- sowie Lösemittel durch. Die Menge an Lösemittel wird in der Regel so

gewählt, daß ein einphasiges Gemisch entsteht.

Für die Hydrolyse von Octyltriethoxysilan kann man nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise 1,2 mol Wasser pro 1 mol Silan einsetzen.

Als Hydrolysekatalysator, der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel bei der späteren destillativen Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wieder nahezu quantitativ entfernt werden kann, wird vorzugsweise HCl eingesetzt. Es können aber auch andere Säuren als Katalysator verwendet werden.

Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion wird beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel schonend, vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 80°C, besonders vorzugsweise von 30 bis 78°C, durchgeführt. Die Umsetzung kann auch unter Schutzgas durchgeführt werden. Ferner wird die Umsetzung geeigneterweise unter Normaldruck durchgeführt.

Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktion wird beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt unter Rühren und über einen Zeitraum von 1 bis 2 Stunden durchgeführt.

Ein so erhaltenes Reaktionsgemisch wird beim erfindungsgemäßen Verfahren destillativ unter verminderem Druck aufgearbeitet. Dabei erfolgt, ebenfalls unter weitgehend schonenden Bedingungen, die Entfernung eines Großteils der Menge an freiem Alkohol, geeigneterweise wird gleichzeitig die Katalysatorkomponente mit ausgetragen. Bei der destillativen Aufarbeitung sollte die Sumpftemperatur insbesondere nicht oberhalb von 90°C liegen. Bevorzugt wird das Reaktionsgemisch unter Einleiten eines Inertgasstromes, beispielsweise Stickstoff, aufgearbeitet. Als Rückstand der destillativen Aufarbeitung wird das erfindungsgemäße Produkt als klare, niedrigviskose Flüssigkeit erhalten.

Ein besonderer Vorteil der erfindungsgemäßen Oligomerengemische ist es auch, daß deren Flammpunkt oberhalb der Flammpunkte der entsprechenden reinen Alkyltrialkoxysilane oder deren alkoholischen Lösungen liegt. So liegen die Flammpunkte der erfindungsgemäßen Oligomerengemische vorzugsweise oberhalb 100°C, besonders vorzugsweise oberhalb 110°C.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung eines erfindungsgemäßen Oligomerengemisches nach Anspruch 1 oder eines nach Anspruch 7 hergestellten Oligomerengemisches für die Hydrophobierung von mineralischen Oberflächen.

Stoffe mit solchen mineralischen Oberflächen sind beispielsweise: Baustoffe wie Beton, Zement, Mörtel, Kalksandstein, Ziegel oder jegliche Art von Natursteinen oder auch anorganische Pulver, wie beispielsweise gängige Füllstoffe oder Pigmente, Aluminiumoxide oder Aluminiumoxidhydrate, wie Aluminiumtrihydrat, Kieselsäuren, Quarz, Glimmer, Titan-, Zirkon-, Hafniumoxide oder Titan-, Zirkon-, Hafniumoxidhydrate, Eisenoxide bzw. Eisenoxidhydrate oder Cobalt bzw. Cobaltoxidhydrate oder auch Kalk und Tonminerale sowie Eisenglimmer, Talkum, Zinkphosphate und Calciummetaphosphate.

Geeigneterweise kann man ein erfindungsgemäßes Oligomerengemisch bei der Herstellung mineralischer Stoffe mit hydrophoben Eigenschaften einsetzen, insbesondere für pulverförmige Stoffe, vorzugsweise nach Aufbringen einer oxidischen Zwischenschicht, insbesondere einer Siliziumoxid- und/oder einer Aluminiumoxidschicht.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel näher erläutert:

Beispiel

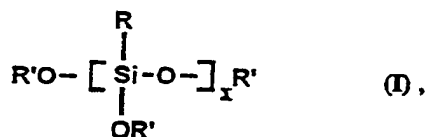
In einem 4 l Rührreaktor aus Glas mit Vakuum-, Dosier- und Destillationseinrichtung sowie Stickstoffeinleitrohr werden 2 208 g Octyltriethoxysilan vorgelegt und anschließend 168 g Wasser vorher gemischt mit 6,9 g 32 Gew.-% wäßriger HCl und 400 g Ethanol bei 30–70°C unter Normaldruck zudosiert. Das klare Gemisch wird ca. 2 h bei ca. 77°C unter leichtem Rückfluß gehalten. Es resultiert ein klares Reaktionsgemisch. Anschließend wird unter Anlegen von Vakuum bei von 400 mbar auf ca. 5 mbar fallendem Druck und einer Sumpftemperatur unter 95°C bei gleichzeitigem Einleiten eines Stickstoffstromes Ethanol abdestilliert (ca. 7 h). Man isoliert 1550 g Produkt mit folgenden Eigenschaften:

Freies Ethanol (gaschromatografisch): 1,3 Gew.-%
0,8 mol Ethoxygruppen pro mol Si (¹H-NMR)
Viskosität: 38,8 mPa·s (DIN 53 015)
Siedepunkt: 280°C
Flammpunkt: 125°C
Dichte: 0,95 g/ml
Cl-Gehalt: 66 Gew.-ppm

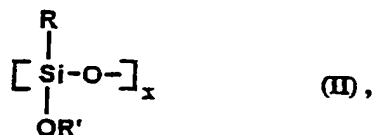
Oligomerisierungsgrad: 3–20, mittlere Molmasse 160 g/mol (GPC = Gelpermeationschromatographie, SFC = superkritische Flüssigkeitschromatographie).

Patentansprüche

1. Oligomerengemisch kettenförmig und/oder cyclisch kondensierter Alkylalkoxysilane, dadurch gekennzeichnet, daß das Oligomerengemisch weniger als 2 Gew.-% an freien Alkoholen enthält und die kondensierten Alkoxysilane der allgemeinen Formel I



worin R eine Alkylgruppe mit 3 bis 18 C-Atomen darstellt, R' einen Methylrest oder einen Ethylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Ethylrest darstellt, der Oligomerisierungsgrad im Bereich von $2 \leq x \leq 20$ liegt und der Quotient aus dem molaren Verhältnis [Si/Alkoxy-Gruppierung] ≥ 1 ist, und/oder der allgemeinen Formel II



worin R eine Alkylgruppe mit 3 bis 18 C-Atomen darstellt, R' einen Methylrest oder einen Ethylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom sowie einen Ethylrest darstellt, der Oligomerisierungsgrad mit $x \geq 3$ ist und der Quotient aus dem molaren Verhältnis [Si/

Alkoxy-Gruppierung] ≥ 1 ist,
genügen.

2. Oligomerengemisch nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Alkoxy-Gruppen von mehr als 0,01 Gew.-% und weniger als 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des vorliegenden Oligomerengemisches. 5

3. Oligomerengemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Alkyl-Gruppe mit jeweils derselben Zahl an C-Atomen ist. 10

4. Oligomerengemisch nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß R eine Octyl-Gruppe ist.

5. Oligomerengemisch nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch eine Viskosität von weniger als 100 mPa·s. 15

6. Oligomerengemisch nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen Flammpunkt oberhalb von 100°C.

7. Verfahren zur Herstellung eines Oligomerengemisches nach Anspruch 1 durch Hydrolyse und Kondensation von Alkyltrialkoxysilanen, wobei die eingesetzten Silane Alkyl-Gruppen mit 3 bis 18 C-Atomen und Methoxy- und/oder Ethoxy-Gruppen als Alkoxy-Gruppierungen tragen, unter Einsatz von mehr als 1 mol Wasser pro 1 mol Si und unter Einsatz von HCl als Katalysator, und destillativer Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsgemisches unter vermindertem Druck bei einer Sumpftemperatur von weniger als 95°C. 20

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrolyse und Kondensation der eingesetzten Alkyltrialkoxysilane unter Einsatz von Methanol und/oder Ethanol als Verdünnungs- sowie Lösemittel durchführt. 25

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrolyse und Kondensation der eingesetzten Alkyltrialkoxysilane bei einer Temperatur zwischen 10 und 80°C unter Normaldruck durchführt. 30

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch unter Einleiten eines Inertgasstromes aufarbeitet. 35

11. Verwendung eines Oligomerengemisches nach Anspruch 1 oder eines nach Anspruch 7 hergestellten Oligomerengemisches für die Hydrophobierung von mineralischen Oberflächen. 40

12. Verwendung eines Oligomerengemisches nach Anspruch 11 für die Hydrophobierung pulverförmiger Stoffe. 45

55

60

65